



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 157 968 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
28.11.2001 Patentblatt 2001/48

(51) Int Cl.7: **C01B 3/40**

(21) Anmeldenummer: **01110816.4**

(22) Anmeldetag: **04.05.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

• **Baumann, Frank, Dr.**  
**63755 Alzenau (DE)**  
• **Wieland, Stefan, Dr.**  
**63069 Offenbach (DE)**

(30) Priorität: **20.05.2000 DE 10025032**

(74) Vertreter: **Herrmann, Reinhard**  
**OMG AG**  
**FI-PAT**  
**Postfach 1351**  
**63403 Hanau (DE)**

(71) Anmelder: **OMG AG & Co. KG**  
**63457 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Ahlborn, Rainer**  
**63450 Hanau (DE)**

(54) **Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator. Das Verfahren ist da-

durch gekennzeichnet, dass es adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.

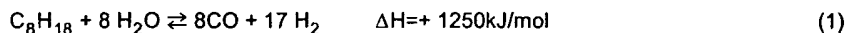
BEST AVAILABLE COPY

EP 1 157 968 A1

## Beschreibung

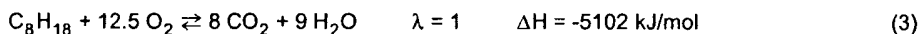
**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator.

**[0002]** Für die Produktion von Wasserstoff können bekanntermaßen Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen in der Gegenwart von Wasserdampf an einem geeigneten Katalysator zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgesetzt werden. Die Reaktion ist stark endotherm und läuft zum Beispiel nach folgender Reaktionsgleichung ab:



**[0003]** Charakteristisch für diese Reaktion ist das sogenannte Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis S/C (Steam to Carbon ratio). In der Reaktionsgleichung (1) ist S/C gleich 1.

**[0004]** Eine weitere, bekannte Möglichkeit zur Erzeugung von Wasserstoff ist die katalytische, partielle Oxidation CPO (Catalytic Partial Oxidation). Hierbei werden die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sauerstoff an einem Katalysator zum Beispiel gemäß Reaktionsgleichung (2) zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Eine wichtige Kenngröße für die partielle Oxidation ist die Luftzahl  $\lambda$ , die als Verhältnis aus eingesetzter Molanzahl Sauerstoff zu der für eine vollständige Oxidation benötigten Molanzahl Sauerstoff definiert ist (siehe Reaktionsgleichung (3)):



**[0005]** Die vorliegende Erfindung befasst sich mit einer weiteren Möglichkeit der Wasserstoffgewinnung, der sogenannten autothermen Dampfreformierung. Dieses Verfahren kombiniert die katalytische, partielle Oxidation mit der Dampfreformierung, wobei die exotherme, partielle Oxidation die notwendige Reaktionswärme für die nachfolgende endotherme Dampfreformierung liefert. Das Eduktgemisch kann hierbei auf eine Vorwärmtemperatur vorgewärmt werden. Das Produktgemisch befindet sich bei der am Reaktorausgang herrschenden Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion. Die autotherme Dampfreformierung verbindet die Vorteile der katalytischen, partiellen Oxidation (gutes Startverhalten) mit denen der Dampfreformierung (hohe Wasserstoffausbeuten).

**[0006]** Die US 4,415,484 offenbart einen Katalysator für die Verwendung in einem autothermen Reformierungsreaktor. Der Katalysator enthält 0,01 bis 6% Rhodium, sowie 10 bis 35% Calciumoxid auf einem Träger aus Aluminiumoxid, welches darüber hinaus mit etwa 3 bis 15 % Magnesium promotiert ist. Der Katalysator wird in Form von Pellets eingesetzt und zeichnet sich besonders durch eine geringe Neigung zur Verkokung bei niedrigen Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnissen aus. Ein typisches Katalysatorsystem zur Durchführung der autothermen Reformierung enthält gemäß diesem Dokument auf etwa einem Drittel seiner Länge einen Eisenoxid-Katalysator für die partielle Oxidation und auf zwei Drittel seiner Länge den beschriebenen Rhodium-Katalysator.

**[0007]** Die WO 98/55227 beschreibt einen bifunktionalen Katalysator für die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Er besitzt eine Dehydrieraktivität für die Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe sowie die Fähigkeit, die Kohlenwasserstoffkette selektiv zu oxidieren. Die Dehydrieraktivität wird durch Metalle der achten Gruppe des Periodensystems zur Verfügung gestellt, während die selektive Oxidation durch ionisierten Sauerstoff erfolgt. Quelle für ionisierten Sauerstoff sind Oxide, die mit einer Fluoritstruktur oder einer Perovskitstruktur kristallisieren wie zum Beispiel Zirkonoxid, Ceroxid, Wismutoxid usw.. Ein bevorzugter Katalysator ist zum Beispiel Pt/CeGdO. Er wird in pelletierter Form mit Durchmessern von 1,125 bis 1,5 Zoll eingesetzt.

**[0008]** Die WO 99/48805 beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Wasserstoff durch eine selbst-erhaltende, partielle Oxidation und Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen, wobei eine Mischung aus den Kohlenwasserstoffen und einem Sauerstoff enthaltenden Gas und gegebenenfalls Dampf an einem Katalysator umgesetzt wird, der Rhodium auf einem Trägermaterial dispergiert enthält, welches als Kationen Cer und Zirkon enthält. Der Katalysator wird in granulierter Form eingesetzt.

**[0009]** Die DE 197 27 841 A1 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen, bei denen der Brennstoff über eine Zuführungseinrichtung einem zweistufigen Reformierreaktor zugeführt wird. Das entstehende Reformat wird in einem Wärmetauscher im Gegenstrom und in wärmetauschender Weise zu von außen nach innen geführten Ausgangsstoffen der Reformierung geleitet. Der über die Zuführungseinrichtung zugeführte Brennstoff wird mit dem Ausgangsstoff direkt auf die einen Katalysator aufweisenden Reaktions-

zone aufgebracht, in der die Verbrennung und Reformierung bzw. Katalyse durchgeführt wird. Der Reformierreaktor enthält in einem oberen Bereich einen mit Katalysator beschichteten Wabenkörper und in einem unteren Bereich eine mit Katalysator beschichtete Schüttung. Anstelle der Schüttung kann auch ein Wabenkörper verwendet werden.

[0010] Die autotherme Dampfreformierung erscheint als ein geeignetes Verfahren für die Wasserstofferzeugung an Bord eines mit Brennstoffzellen betriebenen Kraftfahrzeugs, da mit diesem Verfahren der für den Betrieb der Brennstoffzellen benötigte Wasserstoff aus den für konventionelle Verbrennungsmotoren verwendeten Kraftstoffen gewonnen werden kann. Von wesentlicher Bedeutung für dieses Einsatzgebiet ist die Wasserstoffproduktivität, die sowohl auf das Volumen des Katalysators, Gleichung (4), als auch auf die Masse des eingesetzten Edelmetalls, Gleichung (5), bezogen werden kann:

$$P_{\text{Kat}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Kat}} \cdot t} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}} \right] \quad (4)$$

$$P_{\text{EM}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{M_{\text{EM}} \cdot t} \left[ \frac{\text{Nm}^3}{\text{g}_{\text{EM}} \cdot \text{h}} \right] \quad (5)$$

$P_{\text{Kat}}$ : Wasserstoffproduktivität bezogen auf das Volumen  $V_{\text{Kat}}$  des Katalysators

$P_{\text{EM}}$ : Wasserstoffproduktivität bezogen auf die Masse des Edelmetalls

$V_{\text{H}_2}$ : Volumen des erzeugten Wasserstoffs unter Normalbedingungen

$t$ : Zeit

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur autothermen Dampfreformierung anzugeben, welches sich durch eine sehr hohe Wasserstoffproduktivität auszeichnet und damit sehr gut für den Einsatz in mobilen Systemen geeignet ist.

[0012] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass es adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.

[0013] Das Verfahren ist einstufig, das heißt das Eduktgemisch wird über einen einzigen Katalysator geleitet, der in der Lage ist, im Einlaufbereich des Katalysators durch katalytische, partielle Oxidation des Eduktgemisches die für die endotherme Dampfreformierung benötigte Energie bereitzustellen. Hierbei erhöht sich die Temperatur des Eduktgemisches von der Vorwärmtemperatur auf die notwendige Reaktionstemperatur zwischen 600 und 900° C. Partielle Oxidation und Dampfreformierung gehen hierbei gleitend ineinander über.

[0014] Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator enthält auf einem Tragkörper eine Katalysatormasse, die in Form einer Beschichtung auf den geometrischen Oberflächen des Tragkörpers aufgebracht ist. Bevorzugte Tragkörper sind monolithische Wabenkörper aus Keramik oder Metall, offenzellige keramische oder metallische Schaumkörper, Metallbleche oder unregelmäßig geformte Bauteile. Die Dicke der katalytischen Beschichtung liegt in der Regel zwischen 20 und 100 µm.

[0015] Ein Vorteil dieser Katalysatoranordnung ist ihre relativ geringe Wärmekapazität. Außerdem ist die gesamte Katalysatormasse durch Ausbreitung in Form einer Schicht sehr gut für die Reaktanden zugänglich. Dies führt zu einer großen spezifischen Katalysatoraktivität und zu einer hohen Dynamik des Katalyseprozesses, das heißt das Verfahren kann den variierenden Anforderungen an die Wasserstoffproduktion im Kraftfahrzeug sehr schnell folgen. Wesentlich ist hierbei auch, dass der Prozess adiabatisch betrieben wird. Dem Katalyseprozess wird also keine Wärme durch Wärmeaustauscher entzogen, wie es zum Beispiel in dem Reaktor gemäß der DE 197 27 841 A1 der Fall ist. Das erfindungsgemäße Verfahren weist daher eine sehr kurze Anfahrzeit nach dem Kaltstart des Kraftfahrzeugs auf, da keine unnötigen Bauteile auf Betriebstemperatur erwärmt werden müssen.

[0016] Die Katalysatormasse enthält wenigstens ein Platingruppenmetall auf einem feinteiligen, oxidischen Trägermaterial. Bei der Katalysatormasse handelt es sich also um einen geträgerten Katalysator oder Trägerkatalysator. Der Begriff des Trägerkatalysators bezieht sich im Rahmen dieser Erfindung nur auf die Katalysatormasse und wird scharf von dem Katalysator unterschieden werden, der aus dem Tragkörper mit dem darauf in Form einer Beschichtung

aufgebrachten Trägerkatalysator besteht.

[0017] Als oxidisches Trägermaterial für die Platingruppenmetalle kommen Oxide aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe in Frage. Bevorzugt werden Materialien mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 10 m<sup>2</sup>/g eingesetzt, um eine möglichst hochdisperse Verteilung der katalytisch aktiven Komponenten auf dieser großen Oberfläche zu ermöglichen. Die Techniken zur Herstellung eines solchen Trägerkatalysators und zur Beschichtung eines inerten Trägers damit sind dem Fachmann bekannt.

[0018] Zur thermischen Stabilisierung und als Promotoren kann die Katalysatormasse zusätzlich wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Wismutoxid, Galliumoxid, Oxide der Alkalimetalle, Oxide der Erdalkalimetalle, Oxide der Nebengruppenelemente und Oxide der Seltenerdmetalle in einer Konzentration von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthalten.

[0019] Die Katalysatormasse enthält als Edelmetall bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% Rhodium, bezogen auf ihr Gesamtgewicht. Rhodium weist eine hohe Aktivität für die Dampfreformierung auf, wobei gleichzeitig seine Oxidationsaktivität verglichen mit der von Platin gering ist. Hierdurch wird die partielle Oxidation des Eduktgemisches am Einlauf des Katalysators gedämpft und es werden hohe Temperaturspitzen vermieden, die den Katalysator zerstören könnten. Zur Anpassung der Oxidationsaktivität an die Erfordernisse des Prozesses kann die Katalysatormasse noch Platin mit einem Gewichtsverhältnis von Rhodium zu Platin zwischen 20:1 und 2:1, bevorzugt 10:1 bis 3:1 enthalten. Wichtig ist hierbei, dass der Gewichtsanteil von Platin geringer ist als der von Rhodium, um eine zu stürmische Oxidation am Einlauf des Katalysators zu vermeiden.

[0020] Bevorzugt wird eine Katalysatormasse verwendet, die Rhodium und gegebenenfalls Platin auf einem aktiven Aluminiumoxid enthält. Diese Katalysatormasse kann zusätzlich noch Ceroxid zur Verminderung von Rußablagerungen und zur Erhöhung der Schwefelresistenz enthalten.

[0021] Das Verfahren kann mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie Benzin oder Dieselöl betrieben werden. Je nach verwendetem Kohlenwasserstoff kann mit Dampf/Kohlenstoff-Verhältnissen S/C zwischen 0,7 und 4 gearbeitet werden. Die Luftzahl  $\lambda$  des Eduktgemisches und seine Vorwärmtemperatur werden dabei so gewählt, dass sich am Ausgang des Katalysators eine Temperatur zwischen 600 und 900° C einstellt.

[0022] Das vorgeschlagene Verfahren stellt nur einen Teil eines Gesamtverfahrens zur Gewinnung von Wasserstoff an Bord eines mit Brennstoffzellen ausgerüsteten Kraftfahrzeugs dar. Das Gesamtverfahren umfasst neben der autothermen Reformierung noch Verfahrensstufen zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus dem Reformat durch zum Beispiel ein oder mehrere Wassergas-Shift-Stufen. Außerdem enthält das Gesamtverfahren auch eine katalytische Verbrennung des Anodenabgases der Brennstoffzelle. Die Reaktion in den Wassergas-Shift-Stufen und die katalytische Verbrennung sind exotherm und liefern im Dauerbetrieb des Fahrzeugs die notwendige Wärmemenge zur Vorwärmung des Eduktgemisches auf eine geeignete Vorwärmtemperatur zwischen etwa 270 und 350° C.

[0023] Beim Kaltstart wird der Katalysator kurzzeitig mit einem Eduktgemisch betrieben, welches nur die Kohlenwasserstoffe und Luftsauerstoff enthält, um das Gesamtsystem durch eine katalytische, partielle Oxidation am Katalysator schnell auf Betriebstemperatur zu erwärmen. Nach Erreichen der Betriebstemperaturen wird zur autothermen Reformierung übergegangen, indem dem Eduktgemisch Wasserdampf zugefügt wird. Alternativ hierzu können die Betriebstemperaturen auch durch andere Vorheizmaßnahmen eingestellt werden.

#### Beispiel 1:

[0024] Es wurde eine Mischung aus Isooktan und Toluol (jeweils 50 Gew.-%) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reformiert.

[0025] Bei dem im Verfahren eingesetzten Katalysator handelte es sich um einen katalytisch beschichteten keramischen Wabenkörper mit einer Zelldichte von 62 Zellen pro Quadratzentimeter und einem Volumen von 35 ml. Die katalytische Beschichtung bestand aus einem Rhodium/Aluminiumoxid-Trägerkatalysator und war in einer Konzentration von 150 Gramm pro Liter auf den Wabenkörper aufgebracht. Die Beschichtungskonzentration des Rhodiums betrug 1 g/l.

[0026] Zur Durchführung der autothermen Reformierung wurden die flüssigen Kohlenwasserstoffe verdampft. Anschließend wurden die verdampften Edukte sowie die benötigte Luft jeweils getrennt auf 350° C erhitzt und dann gemeinsam über den Katalysator geleitet, um ihn zunächst durch katalytische, partielle Oxidation auf seine Betriebstemperatur von etwa 600° C vorzuheizen. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurde der benötigte Wasserdampf dem Eduktgemisch zudosiert. Im stationären Betrieb wurde der Katalysator mit folgenden Stoffmengen belastet:

Isooktan/Toluol:	267 g/h
Wasser:	526 g/h
Luft:	908 l/h

[0027] Die Temperatur des den Katalysator verlassenden Produktgasgemisches lag zwischen 680 und 700° C.  
 [0028] Das Trockenreformat enthielt 36 Vol.-% Wasserstoff, 12,2 Vol.-% Kohlenmonoxid, 11,8 Vol.-% Kohlendioxid und 40 Vol.-% Stickstoff. Hieraus errechnet sich eine Wasserstoffproduktivität von  $P_{\text{Kat}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , beziehungsweise  $P_{\text{EM}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ .

#### Beispiel 2:

[0029] Es wurde Isooktan nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reformiert. Es wurde der selbe Katalysator und unter denselben Betriebsbedingungen wie in Beispiel 1 eingesetzt.

[0030] Im stationären Betrieb wurde der Katalysator mit folgenden Stoffmengen belastet:

Isooktan:	267 g/h
Wasser:	509 g/h
Luft:	981 NI/h

[0031] Die Temperatur des den Katalysator verlassenden Produktgasgemisches lag zwischen 680 und 700° C.

[0032] Das Trockenreformat enthielt 37 Vol.-% Wasserstoff, 12,0 Vol.-% Kohlenmonoxid, 9,4 Vol.-% Kohlendioxid und 40,6 Vol.-% Stickstoff. Hieraus errechnet sich eine Wasserstoffproduktivität von  $P_{\text{Kat}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , beziehungsweise  $P_{\text{EM}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ .

[0033] Dagegen ergibt sich aus Beispiel 7 der WO 99/48805 unter der Annahme einer typischen Schüttdichte für das Katalysatorgranulat von 500 g/l nur eine Wasserstoffproduktivität von  $P_{\text{Kat}} = 1,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , beziehungsweise  $P_{\text{EM}} = 3,6 \text{ Nm}^3/\text{gh}$ .

[0034] Die Wasserstoffproduktivität des erfindungsgemäßen Verfahrens ist also um mehr als eine Größenordnung größer als die von bekannten Verfahren und ermöglicht somit bei gleicher Wasserstoffproduktion eine wesentliche Verkleinerung des hierzu benötigten Reaktors.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das Verfahren adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Katalysatormasse zusätzlich wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Wismutoxid, Galliumoxid, Oxide der Alkalimetalle, Oxide der Erdalkalimetalle, Oxide der Nebengruppenelemente und Oxide der Seltenerdmetalle in einer Konzentration von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Katalysatormasse Rhodium in einer Konzentration von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
- Verfahren nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Katalysatormasse zusätzlich Platin mit einem Gewichtsverhältnis von Rhodium zu Platin zwischen 20:1 bis 2:1 enthält.
- Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** als Trägermaterial für Rhodium und gegebenenfalls Platin aktives Aluminiumoxid verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Katalysatormasse zusätzlich Ceroxid enthält.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** als Tragkörper für die katalytische Beschichtung monolithische Wabenkörper aus Keramik oder Metall, of-  
fenzellige keramische oder metallische Schaumkörper, Metallbleche oder unregelmäßig geformte Bauteile ver-  
wendet werden.

10 8. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** als Kohlenwasserstoffe aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische  
wie Benzin oder Dieselöl eingesetzt werden.

15 9. Verfahren nach Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Luftzahl  $\lambda$  des Eduktgemisches und seine Vorwärmtemperatur so gewählt werden, dass sich am Ausgang  
des Katalysators eine Temperatur zwischen 600 und 900° C einstellt.

20 10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** im Eduktgemisch ein Verhältnis S/C zwischen 0,7 und 4 eingestellt wird.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 0816

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 755 498 A (SETZER HERBERT J ET AL) 5. Juli 1988 (1988-07-05) * Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 46 * ---	1	C01B3/40
A	EP 0 112 613 A (ENGELHARD CORP) 4. Juli 1984 (1984-07-04) * Anspruch 1 * ---	1	
A	US 5 112 527 A (KOBYLINSKI THADDEUS P) 12. Mai 1992 (1992-05-12) * Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 32; Ansprüche 1,8-11 * ---	1	
A	US 4 743 576 A (SCHNEIDER MICHAEL ET AL) 10. Mai 1988 (1988-05-10) * Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 65 * ---	1	
A,D	WO 99 48805 A (CARPENTER IAN WILLIAM ;JOHNSON MATTHEY PLC (GB); HAYES JOHN WILLIA) 30. September 1999 (1999-09-30) * Anspruch 1 * ---	1	
A,D	DE 197 27 841 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 7. Januar 1999 (1999-01-07) * Ansprüche 1-4 * -----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			C01B
Recherchenort <b>BERLIN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. Juni 2001</b>	Prüfer <b>Clement, J-P</b>
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04.003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 0816

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-06-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4755498 A	05-07-1988	CA 1284984 A	18-06-1991
		DK 217287 A,B,	30-10-1987
		EP 0244338 A	04-11-1987
		JP 62262746 A	14-11-1987
		US 4693882 A	15-09-1987
EP 0112613 A	04-07-1984	US 4844837 A	04-07-1989
		AT 61316 T	15-03-1991
		AU 572797 B	19-05-1988
		AU 1972883 A	05-04-1984
		CA 1217504 A	03-02-1987
		DE 3382193 D	11-04-1991
		DK 448383 A,B,	31-03-1984
		ES 526076 D	01-03-1985
		ES 8503717 A	16-06-1985
		IN 161251 A	31-10-1987
		JP 59097501 A	05-06-1984
		KR 9109208 B	05-11-1991
		NO 833522 A,B,	02-04-1984
		US 5023276 A	11-06-1991
		CA 1210242 A	26-08-1986
		US 4483691 A	20-11-1984
		CA 1210567 A	02-09-1986
		US 4863707 A	05-09-1989
		CA 1222631 A	09-06-1987
		IN 165477 A	28-10-1989
		IN 165478 A	28-10-1989
		IN 165479 A	28-10-1989
		IN 165480 A	28-10-1989
		US 4927857 A	22-05-1990
US 5112527 A	12-05-1992	AU 657737 B	23-03-1995
		AU 1383492 A	08-10-1992
		CA 2064303 A	03-10-1992
		GB 2256200 A,B	02-12-1992
		MX 9201509 A	01-10-1992
US 4743576 A	10-05-1988	DE 3516580 A	13-11-1986
		DE 3680149 D	14-08-1991
		EP 0201070 A	12-11-1986
		JP 61259758 A	18-11-1986
WO 9948805 A	30-09-1999	AU 3042399 A	18-10-1999
		EP 1068148 A	17-01-2001
DE 19727841 A	07-01-1999	WO 9858874 A	30-12-1998

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82





**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**